K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С другой стороны возможно изучение строения электронного окружения ядер - задача более трудная и кропотливая, и наиболее успешно решаемая при наличии всей первичной информации из ЯКР, ЯМР и дифракционных методов для всех соединений группы A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> со структурой b-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Нами были сформулированы следующие направления исследований:

1) Контролируемый методом дифракции и ЯКР синтез соединений  $A_2BX_4$  с крупным катионом и анионом ( A=NH<sub>4</sub>, Cs;, B= J ), находящихся вблизи границы кристаллохимической устойчивости структуры b- $K_2SO_4$ , для обнаружения в них указанной структуры с последовательностью фазовых переходов, включающих несоразмерную фазу.

2) Применение методики ЯКР под высоким давлением для выяснения области существования и структурной эволюции  $J_0$ -фазы в  $Rb_2ZnBr_4$  под высоким гидростатическим давлением. Более подробное исследование ЯКР (в сочетании с другими методами)  $Rb_2ZnBr_4$ , для поиска в этом соединении поведения типа "дьявольская лестница" или длиннопериодических структур.

3) Объяснение причин неудовлетворительного описания форм линии радиочастотного поглощения в несоразмерной фазе Rb<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub>.

В процессе предварительных исследований, после постановки роста соединений  $A_2BX_4$  с крупными ионами и обнаружения в ряде из них структуры b- $K_2SO_4$ , намеченные задачи оказались связаны также с дополнительным вопросом:

4) Оценка степени спин-фононной, спин-спиновой динамики в синтезированных соединениях.

## Глава 2. Аппаратура и техника измерений.

## §2.1. Чувствительность приемного датчика ЯКР и условия оптимального согласования с измерительной камерой.

Как известно, чувствительность приемного тракта радиоспектрометра к сигналам поглощения ЯКР определяется множеством параметров [27]. Так, согласно обзору [64], отношение S/N сигнала к шуму на выходе приемника можно представить в виде:

$$S/N = \frac{\alpha NQ\xi r^2}{\sqrt{4kB}QN^2 \nu_0 T_r \sqrt{r + R_{ecv} T_{ecv}}}$$
(2.1)

где а - ядерный спиновый вклад, N и r - число витков и радиус соленоида, Q - добротность приемной катушки, B - полоса пропускания приемника,  $T_c$  - температура резонатора,  $\xi$  - коэффициент заполнения резонатора,  $R_{3\kappa B}$  - жвивалентные сопротивление и температура приемника,  $v_o$  - частота квадрупольного резонанса.

В настоящем параграфе мы проведем рассмотрение условий, которые необходимо учитывать при конструировании камер ЯКР для увеличения добротности приемного контура. Как известно, эта величина ограничена условием  $Q < 1.5 v_0 \tau_{\text{им}}$ , ГДЕ  $\tau_{\text{им}}$  - время жизни сигнала свободной индукции. В ЯКР обычно Q < 150. Однако при расположении датчика ЯКР в оболочке, представляющей собой корпус какого-либо устройства внешнего воздействия на образец, величина Q

$$Q = \frac{vW}{P}$$
(2.2)

где W - энергия, запасенная в резонаторе, Р-мощность потерь, связанная, в частности, с диссипацией энергии в окружении резонатора. Для вычисления величины потерь необходимо оценить энергию W. Как известно энергия взаимодействия двух проводников выражается через индуктивный коэффициент L<sub>12</sub>

$$W_{p} = \frac{1}{8\pi} \overset{\otimes}{\mathbf{C}} \overset{\otimes}{H} \overset{\otimes}{B} \overset{\circ}{\overset{\circ}{\overset{\circ}{\sigma}}} dV : \frac{L_{12}J_{1}J_{2}}{C^{2}}$$
(2.3)

где **J** - объемные токи. В случае взаимодействия соленоида (радиус **r** и длина **l**(1)) с цилиндрической оболочкой (радиус **R**, длина **L** и толщина **H**) согласно [66] имеется аналитическое выражение:

$$L_{1/2} = \overset{N}{\overset{N}{\texttt{a}}} \underbrace{\overset{O}{\texttt{b}}}_{k-1} \underbrace{\overset{O}{\texttt{b}}}_{0-1/2} \frac{r(R+H/2)\cos\varphi d\varphi dL}{\sqrt{\overset{\mathcal{A}}{\texttt{g}}}_{\underline{\texttt{c}}} - k\frac{1}{2} \cdot \frac{\ddot{o}^{2}}{v} + \overset{\mathcal{B}}{\texttt{g}}}_{\underline{\texttt{c}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}^{2}}{\overset{\mathcal{C}}{\underline{\texttt{c}}}} + r^{2} + 2\overset{\mathcal{B}}{\overset{\mathcal{B}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\overset{\mathcal{C}}{\underline{\texttt{c}}}} + r^{2} + 2\overset{\mathcal{B}}{\overset{\mathcal{B}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\overset{\mathcal{C}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}{\underline{\texttt{c}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}}{\overset{\ddot{o}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}}{\overset{\ddot{o}}} + \frac{H}{2} \overset{\ddot{o}}}{\overset{\dot$$

где N - число витков соленоида,  $\varphi$  - полярный угол. Интеграл в общем случае вычисляется численно, но при  $L \rightarrow \infty$  выражается через эллиптические функции. В диапазоне частот ( $\omega \mathbf{R} < \mathbf{c}$ ) можно получить для величины потерь P следующее выражение [65]:

$$\frac{\P W}{\P t} = \mathbf{P} \quad : \quad \frac{\pi^2}{\sqrt{\sigma}} \mathbf{\hat{e}}^{\mathbf{\hat{e}}^2} \mathbf{\hat{\mu}} \mathbf{n} \omega \mathbf{J}_0 \overset{\mathbf{\hat{o}}^2}{\dot{\mathbf{o}}^2} + \dots \quad (\mathbf{R} > \mathbf{r})$$
(2.5)

где  $\mu$  и  $\delta$  - магнитная проницаемость и проводимость оболочки, а члены высшего порядка учитывают токи смещения, дающие возрастающий вклад при  $\omega R=c$ .

Зная энергию цилиндрического соленоида [65]

$$W = \frac{2\pi r^2 n J l}{c^2} \overleftarrow{c}^2 - \frac{8r}{3\pi l} + \dots \frac{\ddot{o}}{\dot{\phi}}$$
(2.6)

мы можем оценить, как зависит добротность резонатора от некоторых размерных параметров:

$$Q: \frac{2l\sqrt{\sigma}}{\pi r^2 \mu \omega^2} \overset{\text{ge}}{e} 1 - \frac{8r}{3\pi l} + \dots \overset{\text{o}}{\overset{\text{i}}{\sigma}} (\Pi p \mu R > r)$$
(2.7)

Для высоких частот (в нашем случае более 10<sup>8</sup> Гц) наблюдается другая зависимость [66,67].

Полученная оценка показывает, в частности, что величина Q уменьшается с увеличением радиуса соленоида г пропорционально его квадрату. На средних частотах в потери будет давать вклад также емкостная часть импенданса системы.

Возвращаясь к величине отношения СШ, мы видим, что с точки зрения геометрии катушки, помещенной в оболочку, СШ увеличивается с увеличением ее радиуса и длины  $S/N \approx r\sqrt{I}$ . Однако, длина оболочки L в реальных условиях всегда ограничена и при уменьшении L - 1(1) будут возрастать утечки энергии вблизи торцов соленоида [67]. Поэтому можно считать, что при выборе некоторых оптимальных геометрических соотношений между размерами оболочки и катушки, отношение СШ может быть увеличено путем увеличения радиуса катушки.

Выражение (2.7) является скорее иллюстративным указанием для выбора геометрии и характеристик материалов внешних приставок ЯКР. В нашем случае это связано с тем. что большая часть диапазона используемых частот. находится Поэтому, c) (средние частоты). квазистационарной области  $(\omega \mathbf{R})$  $\approx$ перед изготовлением конструкций приставок внешнего воздействия, мы выбирали оптимальную геометрию путем измерения величины добротности резонаторов ЯКР непосредственно на макетах и готовых изделиях.

Экспериментально было установлено, что отношение СШ увеличивается с увеличением радиуса приемного датчика ЯКР, вплоть до величины составляющей примерно половину внутреннего размера внешней оболочки. Величина энергетических потерь зависит от магнитных и проводящих свойств материалов. Как показано в [68] и следует из (2.5), для проводящей оболочки величина высокочастотных потерь уменьшается с увеличением проводимости оболочки. В случае диэлектрической оболочки потери осуществляются за счет токов смещения и увеличиваются с увеличением частоты. При этом величина диэлектрических потерь



практически не зависит от геометрии оболочки.

Приведенные принципы были учтены нами при конструировании и совершенствовании термоприставок для ЯКР исследований и использованы при разработке и изготовлении камеры высокого давления с повышенной к сигналам ЯКР чувствительностью (см. § 2.2 и 2.4).

Первоначально метод оптимального согласования (OC) апробирован при регистрации сигналов ЯКР от ядер <sup>37</sup>С1 и <sup>35</sup>С1 соединения  $K_2ZnCl_4$  со структурой типа  $\beta$ - $K_2SO_4$ . Это соединение первоначально было исследовано на спектрометре ЯКР суперрегенеративного типа в лаборатории химии минералов г. Клайтона, Австралия, Скейфом [44]. При комнатной температуре было обнаружено шесть сигналов от ядер <sup>35</sup>С1, в частотной области 8-10МГц с отношением СШ=6+12 единиц. При температуре жидкого азота сигналы отсутствовали. Позже в институте материалов г. Аттика, методом ЯКР в K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> обнаружено три фазовых перехода

**Рис.2.1.** Спектр ЯКР  ${}^{35}$ С1 в K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> при комнатной температуре



Рис.2.2. Температурная зависимость частот и спектр ЯКР в K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> в диапазоне 8-8.5 МГЦ.

при T<sub>i</sub>=553K, T<sub>C1</sub>=403K и T<sub>C2</sub>=145K [37]. При этом была зафиксирована лишь часть полного спектра ЯКР <sup>35</sup>СІ вблизи 560К и ниже 290К. Отношение сигнал-шум находилось в пределах 0+12 ед. при первой попытке исследования данного соединения, нами были отмечены лишь слабые сигналы ЯКР при температуре жидкого аэота. Применение методики ОС позволило нам зафиксировать полный спектр ЯКР (Рис.2.1) при комнатной температуре (КТ). Отношение СШ составляло 10+25 ед. В области частот 8,5-8,0 МГц наблюдались спектральные линии ЯКР не отмеченные в [37]. На рис. 2.2 представлено температурное изменение спектра ЯКР в K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> и температурный ход частот v(T). Для высокочастотной части спектра при T=290К, нами в отличии от Милиа, наблюдались уширенные синглетные линии поглощения ЯКР. При Т\*173К наблюдалась аномалия, связанная С перераспределением интенсивностей и частот спектра. Одновременно с нашими измерениями, разными исследователями с применением взаимно дополняющих методов, наблюдался фазовый переход в этой температурной области [69,70]. Однако, отмечался сильный разброс значений температуры этого перехода и невоспроизводимость данных. Как было выяснено позже, это являлось следствием процессов, характерных значительных неравновесных для соединений Ι рассматриваемого класса.

## § 2.2 Температурная приставка к спектрометру ИСШ для исследований фазовых переходов.

Стандартная термоприставка спектрометра серии ИСШ, с принципом вентиляторного перемешивания газовой среды для выравнивания градиента температуры на образце, не удовлетворяла требованиям наших традиционных измерений. Ее недостатками являлось а) большой градиент температуры до 3 К/см; б) большое время стабилизации температуры.

Конструкция термокамеры, где термостабилизация осуществляется продувкой теплоносителя по встречным направлениям двухходовых винтовых каналов, проточенных в медной оболочке, также имела недостатки, основным из которых является большой коэффициент индуктивно-емкостной взаимосвязи с датчиком ЯКР.

Для достижения целей наших исследований автором были разработаны и испытаны новые термокамеры. На рис.2.3 представлена жидкостная термокамера для исследования методом ЯКР. Основной идеей, заложенной в конструкцию данной термокамеры, является замена газовой среды на жидкостную, обладающую лучшими теплообменными свойствами. Основные конструкторские отличия заключались в герметическом уплотнении гнезда (3) расположения образца и места ввода оси (4а) вентилятора и удаления токопроводящих материалов от ЯКР датчика (2). Для этого внутренний корпус камеры (1) изготавливался из фторопласта с утлотнительным соединением в месте ввода съемных катушек ЯКР. Жидкость полностью заполняла весь объем камеры. Небольшое испарение сильнолетучих жидкостей восполнялось, сообщающейся через фторопластовый шланг (6), системой поддержания уровня. Температурный датчик (5) в экранированной оболочке располагался вдали от образца. У дна термокамеры имелась экранированная печка (7), которая использовалась при вспомогательном нагреве. Вся система помещалась В стандартный сосуд Дюара, выполненный в виде двух сообщающихся сосудов.

Изменение и поддержание температуры осуществлялось продувкой азота через трубку, соединенную со второй частью дюара. В качестве хладогентов использовались н-пентан (область жидкого состояния 138 < T < 308К), гексан, трансформаторные, силиконовые масла, глицерин (Ткип=600К) и другие инертные для образцов жидкости. Градиент температуры в зоне расположения образца отсутствовал (с точностью 0.01 К/см).



Рис.2.3. Жидкостная безградиентная термокамера для ЯКР исследований.

1. корпус; 2. датчик ЯКР; 3. уплотнение датчика; 4. мешалка; 5. термопара; 6. платиновый термометр; 7. нагреватель; 8. сосуд Дюара.

Недостатком термокамеры являлось необходимость смены или олива жидкости (что могло осуществляться в процессе измерений) в разных температурных диапазонах. При температурах ниже 140К (точки кристаллизации пентана) ее характеристики ухудшались. Для преодоления этих недостатков, конструкция камеры требовала доработки. В результате была сконструирована, испытана и использована при исследовании фазовых переходов в CS<sub>2</sub>ZnJ<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZnJ<sub>4</sub> термокамера представленная на Рис.2.4. Ее особенностями является использование внешнего

циркуляционного режима газового продува. В первом случае жидкость циркулирует в плоскости термокамеры (1) в верхней части сопряженной, через уплотнительное соединение (г), непосредственно с прокладкой байонетного фланца спектрометра (3). В случае газовой продувки, газ (смесь) продувается через решетки (4) Диапазон способствующие гидродинамическому самоперемешиванию потоков. температур при работе в автоматическом режиме, определяется характеристиками циркуляционного термостата (для U-16 это 210К -- 400К). Вне этого диапазона применялась дополнительная стабилизация температуры. Градиент температуры в области расположения образца, отсутствовал. Время выравнивания градиента при изменении температуры составляло от 2 до 10 минут. В газовом режиме градиент температуры на образце составлял 0.1-0.2 К/см.



Рис.2.4. Газо-жидкостная ЯКР термокамера. 1. корпус; 2. уплотнительное соединение; 3. фланец спектрометра; 4. решетка; 5. теплоизоляционный кожух; 6. термопара.

Минимальное расстояние датчика ЯКР, до разъемного гнезда спектрометра и исключение металлических элементов конструкции в описанных термоприставках ЯКР, позволило добиться максимального индуктивно-емкостного согласования индуктора ЯКР с приемно-передающим трактом спектрометра ИСШ. Использование приемных катушек с увеличенным (по сравнению со стандартными) диаметром (до 20 мм) позволило увеличить отношение сигнала к шуму (СШ) в 5-8 раз.

## §2.3 Синтез образцов

Большинство соединений A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub>, используемых в наших измерениях, было выращено в лаборатории кристаллов института физики им. Л.В.Киренского РАН. Из водных растворов кристаллы выращивались В.А.Гранкиной. Методом Бриджмена из расплава соединения синтезировались И.Т.Коковым. Соединения CS<sub>2</sub>ZnJ<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZnJ<sub>4</sub>, и другие для ЯКР исследований, были синтезированы автором.

При кристаллизации из растворов, отклонение от стехиометрического соотношения исходных химических компонент AX и  $BX_2$  подбиралось опытным путем, с учетом степени их гидратации. Состав полученных образцов идентифицировался с учетом справочных [71] и периодических данных [72, 73 и др.].

Соединения состава  $A_2BX_4$  ( $K_2ZnCl_4$ ,  $Rb_2ZnBr_4$ ,  $CS_2ZnJ_4$ ,  $CS_2CdJ_4$ ,  $(NH_4)_2ZnJ_4$  обычно кристаллизовались в виде пластинчатых монокристаллических сростков размером до 40мм и толщиной до 5мм. Были синтезированы также крупные монокристаллы. Соединения других составов ( $A_2BX_5$ ,  $ABX_3$  и др.) имели другие габитусные формы. Часть образцов состава  $A_2BX_4$  для удаления примесей, подвергалась многократной перекристаллизации ( $Rb_2ZnBr_4$ .  $CS_2ZnJ_4$ ). Поликристаллические, блочные или моноблочные кристаллы ( $CS_2CdJ_4$ , ( $NH_4$ )\_2 $ZnJ_4$  были получены из расплава.

В связи со сложностями при проведении точного химического анализа (который был выполнен с точностью 2%. лишь для Rb<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub>), степень беспримесности образцов оценивалась по критерию, предложенному Хамано [52,72]. Согласно данным цитированных работ, величина концентрации примесей в соединениях Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> и Rb<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub>, значительно влияет на величину температурного гистерезиса фазового перехода  $T_C$  в сегнетоэлектрическую фазу, а также на поведение времени квадрупольной спин-решеточной релаксации  $T_{01}$ . Для беспримесных образцов величина гистерезиса существенно уменьшается и наблюдается скачек Тод. Так, например, для соединения Rb<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub>, гистерезисные явления в котором значительно зависят от концентрации примесей, величина температурного гистерезиса  $\Delta T = T_C^c - T_C^h$  для образцов из различных стадий перекристаллизации в нашем случае составляла = 8--3 K.

Дополнительным критерием степени беспримесности являлась ширина спектральной линии ЯКР в упорядоченной фазе. Для наиболее тщательно синтезированных соединений ширины однородных синтлетных линий составляли 100-90 КГц.

Начиная с 1972 года в институте физики им. Л.В.Киренского АН СССР г.Красноярска Серебренниковым В.Л. и Москалевым А.К.,[74,75] разрабатывалась аппаратура высокого давления применительно к радиоспектроскопическим методам. Такая аппаратура, в том числе необходима для исследования фазовых Р-Т диаграмм диэлектрических кристаллов. Особенно актуальным является использование этой аппаратуры для исследования малоизученных разупорядоченных структур, какими являются несоразмерные фазы. Подробное описание устройств и техники высокого давления представлено в коллективной монографии [74]. В этом параграфе мы представим основные экспериментальные принципы и некоторые технические детали, на основе которых была создана новая и доработана традиционная экспериментальная установка.

Типичный комплекс лабораторного оборудования используемый при проведении исследований структурных фазовых переходов в кристаллах методом ЯКР, в том числе и при высоком гидростатическом давлении, представлен на Рис.2.5. Он состоит из следующих основных узлов:

1) спектрометр ЯКР ИСШ-1-12; 2) система изменения, контроля и поддержания температуры и давления (СИКПД).



Рис.2.5. Блок-схема аппаратуры для исследования фазовых переходов методом ЯКР при высоком гидростатическом давлении

- 1. камера высокого давления;
- 2. приемно-передающий блок ЯКР спектрометра;
- 3. спектрометр ЯКР;
- 4. электронное устройство системы термостабилизации;
- 5. блок измерений температуры;
- 6. блок измерения давления;
- 7. сосуд Дюара;
- 8. мультипликатор;
- 9. насосная станция;
- 10. устройство системы стабилизации давления;
- 11. тепловводы;
- 12. маслопроводы.

Основными узлами СИКПД являются камера высокого (1).лавления мультипликатор (8), насосная станция (9), электронная система стабилизации и измерения давления (10). Камера высокого давления (КВД) находится В непосредственном механическом контакте с фланцевым разъемом приемнопередающего блока спектрометра, в теплоизолирующем и ударо-защитном кожухе. В своей нижней части бомба закреплена на мультипликаторе, в рабочую камеру которого через маслопроводы (12) от насосной станции (9), подается гидрожидкость. Последняя передает давление сначала на поршень мультипликатора, и далее через поршень КВД давление создается в среде, окружающей образец (в качестве этой среды использовалась гидростатическая смесь пентана с трансформаторным маслом). Температура и давление жидкости вокруг образца измерялись соответственно медьконстантановой термопарой и манганиновым датчиком. Для измерения и контроля температуры и давления использовались стандартные схемы измерений с использованием потенциометров РЗО9 и РЗ63/Z и моста сопротивлений РЗ9.

Система термостабилизации состоит из хладопроводов (11), по которым пропускается поток паров азота, и электронного устройства (4) с системой нагревателей, термостабилизирущих элементы системы. При положительных температурах использовался жидкий теплоноситель, термостабилизируемый циркуляционным термостатом.

В процессе исследования применялось несколько камер высокого давления. В области высоких температур измерения проводились в ячейке изготовленной из титанового сплава ВТ-6С [74,75]. В области низких температур использовались камеры КВД1 и КВД2, изготовленные из бериллиевой бронзы (БрБ2).

Камера КВД1 сконструирована для работы в большом диапазоне давлений (до 1,5ГПа (=15 кбар)). Ее конструкция представлена на Рис.2.6. Корпус камеры (1) имеет внешний диаметр 80 мм. Внутренний сквозной канал (2) камеры с диаметром 16 мм. В верхней части канала располагается радиочастотная катушка ЯКР (3). Электровыводы катушек припаиваются к нижней части высоковольтных электровводов (4). Контакт с блоком спектрометра осуществляется верхней частью электровводов. Последние уплотнены в каналах смолой ЭД-20 с наполнителем. Один из каналов используется для вывода проводников датчика давления и термопары. Коаксиально приемной катушке располагается экран из серебренной фольги (5). Обтюратор с набором уплотительных бронзово-медно-свинцовых колец (7)закрепляется опорной гайкой (8). Нижней частью КВД устанавливается на мультипликатор. Все детали камеры термообработаны до твердости 35-40 единиц в шкале HRC.

Используемое конусное уплотнение электропроводов выдерживало импульсное напряжение до 2,5КВ при давлении до 10 кбар. Электрическая емкость высокочастотных электровводов была около 10 пФ. Добротность специально изготовленных приемных катушек, смонтированных в камере, составляла Q = 12ч18 ед. (на частоте 50 МГц). Диапазон сопряжения приемно-передающих трактов спектрометра находился в пределах 5-6 МГц.



Рис.2.6. Конструкция камеры высокого давления (КВД1) для ЯКР исследования.

В процессе эксплуатации высокотемпературной камеры КВД1 было установлено, что добротность датчиков ЯКР в этих камерах является недостаточной для детальных исследований спектров в области несоразмерных фаз. Кроме того, наличие значительной индуктивной связи датчиков с корпусом камеры, значительно ограничивали диапазон частотного согласования трактов спектрометра, в связи с чем отслеживался узкий частотный диапазон спектров и ухудшалась точность измерений. Другим недостатком являлась несовершенная система ввода датчиков измерения Р-Т параметров. Расположение непосредственной близости датчиков В с высоковольтными электропроводами вызвало дополнительное ухудшение добротности и помехоустойчивости датчика ЯКР и, с другой стороны, усиливало высокочастотные и емкостные наводки на сами Р-Т датчики. Малая величина объема среды, передающей давление, и повышенная величина остаточного давления (около 0,4 кбар) после его уменьшения от больших значений, создавали дополнительные экспериментальные трудности при работе в области ниже 0,6 Кбар. Для устранения этих недостатков и в соответствии с поставленной задачей была разработана и изготовлена новая камера высокого давления -КВД 2.



Рис.2.7. Конструкция камеры высокого давления (КВД2) с большим внутренним диаметром.

Конструкция КВД2 представлена на Рис.2.7. Корпус камеры (1) (с внешним диаметром 80мм) имеет внутренний рабочий диаметр 40мм, где и помещается радиочастотный датчик ЯКР (2). Канал (3) для движения поршня (4) имеет увеличенный диаметр 20мм. За счет реализации новой конструкции обтюратора (5), была уменьшена в три раза, длина высоковольтных электродов (6). Диаметр каналов под электровводы был увеличен до 2,5мм. Соединение и уплотнение обтюратора с корпусом камеры осуществляется с помощью специальной крепежной обоймы (7) со встречной упорной резьбой. Используемый в данной камере тип уплотнения специально разработан нами для больших диаметров каналов и основан на гидравлическом сопряжении деталей камеры посредством бронзового кольца треугольного сечения (8.

Для ввода Р-Т датчиков используется дополнительный обтюратор (9), расположенный в боковой части камеры. Он крепится на упорном кольце (10). Это же кольцо используется для крепления гайки (11) уплотнения штуцера капилляра (12), через который осуществляется подкачка рабочей гидрожидкости и сообщение рабочего объема камеры через вентиль с атмосферным давлением.

Экранировка Р-Т датчиков от индуктивно-ёмкостной связи с катушкой ЯКР достигалась установкой тонкостенного посеребренного экрана (13). Экран служил также для уменьшения индуктивно-емкостной связи катушки с корпусом камеры. Для теплообмена с теплоносителем использовались две медные рубашки (14) с односторонней винтовой проточкой.

Под данную конструкцию были изготовлены приемные датчики диаметром до 22 мм. Датчики и электровводы покрывались слоем серебра около 1 мкм. Добротность катушек, смонтированных в КВД2, составляла при диаметре 8 и 10мм - Q »80 и 100, при диаметрах 20мм - Q »60. Отношение сигнала к шуму увеличилось в 4--8 раз по сравнению с этим же отношением в КВД1.

Улучшились условия частотно-амплитудного согласования датчиков ЯКР с приемно-передающими трактами спектром. Частотный диапазон согласования увеличился до 12 МГц, что, в частности, позволило в дальнейшем одновременно фиксировать спектр ЯКР соответствующий всем неэквивалентным положением ядер в структуре Rb<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub>.

Точность измерения частоты, амплитуды сигналов и величина ОСШ стали сопоставимы с оными для стандартной термоприставки спектрометра ИСШ-1 (таблица 2.1).

Сравнение погрешностей изменения температуры, давлений, частот, и значения СШ при разных условиях эксперимента



Камера Высокого Давления High-Pressure Chamber

\* С ЯКР репером

